

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-049124

(43)Date of publication of application : 18.02.2000

(51)Int.Cl.

H01L 21/304

C09K 3/14

(21)Application number : 10-351205

(71)Applicant : ETERNAL CHEMICAL CO LTD

(22)Date of filing : 10.12.1998

(72)Inventor : TSUN-HO LEE

TSUI-PIN YAA

(30)Priority

Priority number : 98 87112046

Priority date : 23.07.1998

Priority country : TW

(54) CHEMICAL-MECHANICAL ABRASIVE MATERIAL COMPOSITION USED FOR SEMICONDUCTOR PROCESS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an abrasive composition of high polishing ability with improved economy and a chemical-mechanical abrasive material composition of decreased viscosity.

SOLUTION: With 70-95 wt.% of aqueous medium, 1-25 wt.% of abrasive material, and 0.1-20 wt.% of polish promotion agent comprised, the polish promotion agent comprises a compound comprising a monocarboxy radical or amide radical and an arbitrary nitrate. An additional anionic surfactant, such as polycarboxylic acid and polyacrylic acid copolymer, etc., may be comprised for decreasing the viscosity of the abrasive material composition. As a result, high polishing performance and low viscosity are provided.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

08.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3126954

[Date of registration]

02.11.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-49124

(P2000-49124A)

(43)公開日 平成12年2月18日(2000.2.18)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
H 0 1 L 21/304	6 2 2	H 0 1 L 21/304	6 2 2 D
C 0 9 K 3/14	5 5 0	C 0 9 K 3/14	5 5 0 M
			5 5 0 D

審査請求 有 請求項の数23 O L (全 8 頁)

(21)出願番号	特願平10-351205	(71)出願人	598170187 エターナル ケミカル シーオー. , エル ティーディー. ETERNAL CHEMICAL C O. , LTD. 台湾, カオシュン, サン ミン ディスト リクト, チェン クン ロード, エヌオ ー, 578
(22)出願日	平成10年12月10日(1998. 12. 10)	(72)発明者	ツン-ホ リー 台湾, ピン トン シェン, リ カン, タ ーピン ロード, エヌオー. 12
(31)優先権主張番号	8 7 1 1 2 0 4 6	(74)代理人	100068700 弁理士 有賀 三幸 (外4名)
(32)優先日	平成10年7月23日(1998. 7. 23)		最終頁に続く
(33)優先権主張国	台湾 (TW)		

(54)【発明の名称】 半導体プロセスに使用する化学機械的研磨剤組成物

(57)【要約】

【解決手段】 70～95重量%の水性媒体と1～25重量%の研磨剤と0.1～20重量%の研磨促進剤とを含み、該研磨促進剤がモノカルボキシ基又はアミド基を有する化合物と任意の硝酸塩とを含むことを特徴とする半導体プロセス用化学機械的研磨剤組成物。本発明の化学機械的研磨剤組成物は、ポリカルボン酸、ポリアクリル酸共重合体等の陰イオン性界面活性剤を、該研磨剤組成物の粘度を減少させるために更に含むことができる。

【効果】 高い研磨性能と低い粘度を持つ。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 70～95重量%の水性媒体と1～25重量%の研磨剤と0.1～20重量%の研磨促進剤とを含み、該研磨促進剤がモノカルボキシ基又はアミド基を有する化合物を含むことを特徴とする半導体プロセス用化学機械的研磨剤組成物。

【請求項2】 研磨促進剤が、更に硝酸塩を含むものである請求項1記載の研磨剤組成物。

【請求項3】 研磨剤を3～10重量%含む研磨促進剤を1～6重量%含むものである請求項1又は2記載の研

10

磨剤組成物。
【請求項4】 モノカルボキシ基を有する化合物が干酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、グリコール酸、乳酸、グリシン、サルコシン、ジメチルグリシン、アラニン、これらの塩類、及びこれらの酸類若しくはこれらの塩類の二種類以上の混合物から選ば

れるものである請求項1、2又は3記載の研磨剤組成物。
【請求項5】 アミド基を有する化合物がホルムアミド、アセトアミド、プロピオンアミド、N-メチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、尿素、メチル尿

20

素、エチル尿素、ジメチル尿素及びジエチル尿素から選ばれるものである請求項1、2又は3記載の研磨剤組成物。

【請求項6】 更に酸化剤を1～15重量%含むことを特徴とする請求項1、2又は3記載の研磨剤組成物。

【請求項7】 酸化剤を4～8重量%含有することを特徴とする請求項6記載の研磨剤組成物。
【請求項8】 酸化剤が過酸化物質類、塩素酸塩類、亜塩素酸塩類、過塩素酸塩類、臭素酸塩類、亜臭素酸塩類、過臭素酸塩類、硝酸塩類及びこれらの混合物から選ば

30

れるものである請求項6又は7記載の研磨剤組成物。
【請求項9】 研磨剤が SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 SiC 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 Si_3N_4 、及びこれらの混合物から選ばれるものである請求項1、2又は3記載の研磨剤組成物。

【請求項10】 70～95重量%の水性媒体と1～25重量%の研磨剤と0.1～20重量%の研磨促進剤と0.01～1重量%の陰イオン性界面活性剤とを含み、該研磨促進剤がモノカルボキシ基又はアミド基を有する化合物を含むことを特徴とする半導体プロセス用化学機

40

械的研磨剤組成物。
【請求項11】 研磨促進剤が、更に硝酸塩を含むものである請求項10記載の研磨剤組成物。

【請求項12】 陰イオン性界面活性剤がポリカルボン酸化合物類及びその塩類、ポリアクリル酸共重合体類及びその塩類並びにこれらの重合体類及び／又は塩類の二種類以上の混合物から選ばれるものである請求項10又は11記載の研磨剤組成物。

【請求項13】 研磨剤を3～10重量%含む研磨促進剤を1～6重量%含むものである請求項10又は11記

50

載の研磨剤組成物。

【請求項14】 モノカルボキシ基を有する化合物が、干酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、グリコール酸、乳酸、グリシン、サルコシン、ジメチルグリシン、アラニン、これらの塩類、及びこれらの酸類又はこれらの塩類の二種類以上の混合物から選ばれるものである請求項10～13のいずれか1項記載の研磨剤組成物。

【請求項15】 アミド基を有する化合物が、ホルムアミド、アセトアミド、プロピオンアミド、N-メチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、尿素、メチル尿素、エチル尿素、ジメチル尿素及びジエチル尿素から選ばれるものである請求項10～13のいずれか1項記載の研磨剤組成物。

【請求項16】 更に酸化剤を1～15重量%含むことを特徴とする請求項10又は11記載の研磨剤組成物。

【請求項17】 酸化剤を4～8重量%含有することを特徴とする請求項16記載の研磨剤組成物。

【請求項18】 酸化剤が過酸化物質類、塩素酸塩類、亜塩素酸塩類、過塩素酸塩類、臭素酸塩類、亜臭素酸塩類、過臭素酸塩類、硝酸塩類及びこれらの混合物から選ばれるものである請求項16又は17記載の研磨剤組成物。

【請求項19】 研磨剤が、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 SiC 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 Si_3N_4 、及びこれらの混合物から選ばれるものである請求項10～13のいずれか1項記載の研磨剤組成物。

【請求項20】 70～95重量%の該水性媒体と4～6重量%の該研磨剤と2～4重量%の研磨促進剤と4～8重量%の該酸化剤と0.1～0.5重量%の該陰イオン性界面活性剤とを含むことを特徴とする請求項16記載の研磨剤組成物。

【請求項21】 0.05～0.2重量%のベンゾトリアゾール及び／又はその誘導体を更に含むことを特徴とする請求項1～11のいずれか1項記載の研磨剤組成物。

【請求項22】 該研磨促進剤がカルボキシ基を有する化合物であることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項記載の研磨剤組成物。

【請求項23】 該研磨促進剤がアミド基を有する化合物と硝酸塩との組み合わせであることを特徴とする請求項1～11のいずれか1項記載の研磨剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は化学機械的研磨剤組成物に関する。本発明の化学機械的研磨剤組成物は半導体ウエハの表面の研磨に有用である。

【0002】

【従来の技術】半導体工業において、半導体ウエハ表面の研磨は、半導体ウエハ及び誘電体層の平滑度を高めて

配線回路の製造を容易にするため、一般的に広く用いられている技術である。一般に、配線回路製造のための研磨方法は、研磨ヘッドを有する回転盤上に半導体ウエハを載せること、及び研磨効率を高めるために研磨粒子と酸化剤とからなる研磨スラリーをウエハ表面に塗布することを包含する。

【0003】米国特許第5,225,034号は、 AgNO_3 、固体研磨粒子、及び H_2O_2 、 HClO 、 KClO 、 KMgO 、又は CH_3COOOH から選択される酸化剤を含む化学機械的研磨スラリーを開示している。このスラリーはウエハ上に銅の配線をするために半導体ウエハ上の銅層を研磨するのに使用される。

【0004】米国特許第5,209,816号は、化学機械的研磨スラリーを用いてAl又はTiを含む金属層を研磨する方法を開示している。この研磨スラリーは固体研磨材料のほかに約0.1~20容量%の H_3PO_4 と約1~30容量%の H_2O_2 を含む。

【0005】米国特許第4,959,113号は、金属表面を研磨するための水性研磨組成物を用いる方法を開示している。この水性研磨組成物は水と CeO_2 、Al、 O_2 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 SiO_2 、 SiC 、Sn O_2 、又はTiC等の研磨剤、及び周期表IIA、IIIA、IVA又はIVB族の金属陽イオンと塩化物、臭化物、ヨウ化物、硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩又は過塩素酸塩の陰イオンとを含む塩とからなる。この特許はまた研磨組成物のpHを1~6の範囲に調整するための塩酸、硝酸、リン酸又は硝酸の使用を開示している。

【0006】米国特許第5,391,258号はケイ素、シリカ又はケイ酸塩複合材料を研磨するための研磨組成物を開示している。この研磨組成物は研磨粒子のほかに過酸化水素とフタル酸水素カリウムを含む。

【0007】米国特許第5,114,437号は、平均粒径0.2~5 μm を有するアルミナ研磨剤及び硝酸クロム(III)と硝酸ランタンと硝酸セリウム(III)アンモニウムと硝酸ネオジムとからなる群より選択される研磨促進剤からなるアルミニウム基板用の研磨組成物を開示している。

【0008】米国特許第5,084,071号は、電子部品基板用の化学機械的研磨スラリーを開示している。この研磨スラリーは、僅かに1重量%のアルミナを含む研磨剤粒子(例えば、 SiO_2 、 CeO_2 、 SiC 、 Si 、 N 、又は Fe_2O_3 粒子)と研磨促進剤として働く遷移金属キレート塩(例えば、アンモニウム鉄EDTA)と、この塩を溶かすための溶剤とからなる。

【0009】米国特許第5,480,476号は、 SiO_2 系研磨剤の研磨速度に対する Ce^{++} と Zr^{++} 陽イオンの効果を検討している。

【0010】米国特許第5,366,542号は、アルミナ研磨剤粒子と、ポリアミノカルボン酸(例えば、EDTA)とこの酸のナトリウム塩及びカリウム塩とから

なる群より選択されるキレート剤とを含有する研磨組成物を開示している。この組成物はペーマイト又はこれのアルミニウム塩を更に含有していてもよい。

【0011】米国特許第5,340,370号は、フェリシアン酸カリウム等の酸化剤と研磨剤と水とを含有し、pHが2~4である、タングステン又は窒化タングステン膜用の化学機械的研磨スラリーを開示している。

【0012】米国特許第5,516,346号は、チタン膜研磨用のスラリーを開示しているが、このスラリーはこのチタン膜と錯体を形成するのに十分な濃度のフッ化カリウムとシリカ等の研磨剤と含有し、pHは8未満である。

【0013】国際公開番号WO96/16436は、直径0.400 μm 未満のメジアン粒径を有する研磨粒子、第二鉄塩酸化剤及びプロピレングリコールとメチルパラベンとの混合物である水性界面活性剤の懸濁剤を含有する化学機械的研磨スラリーを開示している。

【0014】米国特許第5,527,423号は、金属層研磨用の化学機械的スラリーを開示しているが、このスラリーは硝酸鉄等の酸化成分と少なくとも50%の γ 相からなるアルミニウム粒子とポリアルキルシロキサン類又はポリオキシアルキレンエーテル類等の非イオン性界面活性剤を含有する。

【0015】研磨組成物粘度が高過ぎて流動不可能であると、研磨粒子は研磨パッド上に堆積して除去させ難くなり、ウエハ表面を傷つける可能性があることは当業界では知られている。米国特許第5,527,423号は、ポリアルキルシロキサン類又はポリオキシアルキレンエーテル類等の非イオン性界面活性剤の使用を開示しているが、これらの界面活性剤は研磨組成物の粘度を効果的に小さくすることはできない。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的はより経済的で高い研磨性能を有する研磨組成物、及び粘度が低減された化学機械的研磨剤組成物を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】斯かる実状に鑑み本発明者は鋭意研究を行った結果、70~95重量%の水性媒体と1~25重量%の研磨剤と0.1~20重量%の研磨促進剤とを含み、該研磨促進剤がモノカルボキシ基又はアミド基を有する化合物と任意の硝酸塩とを含むことを特徴とする半導体プロセス用化学機械的研磨剤組成物が上記目的を達成することを見出し本発明を完成した。

【0018】すなわち本発明は、70~95重量%の水性媒体と1~25重量%、好ましくは3~10重量%、更に好ましくは4~6重量%の研磨剤と0.1~20重量%、好ましくは1~10重量%、特に好ましくは1~6重量%、更に好ましくは2~5重量%の研磨促進剤とを含み、該研磨促進剤がモノカルボキシ基又はアミド基

を有する化合物と任意の硝酸塩とを含むことを特徴とする半導体プロセス用化学機械的研磨剤組成物を提供するものである。

【0019】また、本発明の化学機械的研磨剤組成物は、ポリカルボン酸、ポリアクリル酸共重合体又はこれらの塩類等の陰イオン性界面活性剤を、該研磨剤組成物の粘度を減少させるために更に含むことができる。

【0020】本発明の化学機械的研磨剤組成物は、1～15重量%、好ましくは4～8重量%の酸化剤を更に含むことができる。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明によれば、研磨剤組成物に使用する研磨剤は SiO_2 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 CeO_2 、 SiC 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 Si_3N_4 又はこれらのいずれかの混合物等の商業的に入手可能な粒状の研磨剤のいずれでもよい。

【0022】本発明によれば、研磨剤組成物に使用する酸化剤は過酸化物質類、塩素酸塩類、亜塩素酸塩類、過塩素酸塩類、臭素酸塩類、亜臭素酸塩類、過臭素酸塩類、硝酸塩類又はこれらの混合物等の商業的に入手可能な酸化剤のいずれでもよい。

【0023】本発明によれば、研磨剤組成物に使用するモノカルボキシ基を有する化合物は、(a)式(1)のモノカルボキシ基化合物

【0024】

【化1】 R_1COOR_2 (1)

【0025】(R_1 は水素、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ のアルキル又は $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$ のヒドロキシアリルを示し、 R_2 は水素、アンモニウム又はアルカリ金属イオン、好ましくはカリウムイオンを示す。)又は(b)アミノ酸化合物、より

【0026】上記化合物(a)の例としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、ヘキサン酸、グリコール酸、乳酸及びそれらの塩類が挙げられる。上記化合物(b)の例としては、グリシン、サルコシン、ジメチルグリシン、アラニン及びこれらの塩類が挙げられる。

【0027】本発明において研磨促進剤として使用されるアミド基を有する化合物の例としては、ホルムアミド、アセトアミド、プロピオンアミド、N-メチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、尿素、メチル尿素、エチル尿素、ジメチル尿素及びジェチル尿素が挙げられる。

【0028】本発明において任意に使用される硝酸塩は、当業者によく知られているアルカリ金属塩又はアンモニウム塩である。

【0029】本発明において使用される研磨促進剤は、通常の化学物質であって、危険性が少なく且つ半導体プロセスの作業者の健康及び環境に対し重大な損害をもたらさない物質を含む。

【0030】研磨剤組成物の粘度は、研磨剤粒子表面の

$\text{Si}-\text{OH}$ 基又は $\text{Al}-\text{OH}$ 基と水分子との間の水素結合生成のために増加すると考えられている。従って、研磨剤粒子と水分子との間の水素結合生成を低減するために、研磨剤粒子表面に効果的にポリマーが塗布され、膜が生成していれば本研磨剤組成物の粘度を減少することが可能であろう。

【0031】従って本発明は又、粘度が低減された化学機械的研磨剤組成物を提供する。該組成物は70～95重量%の水性媒体と1～25重量%、好ましくは3～10重量%の研磨剤と0.1～20重量%、好ましくは1～6重量%の研磨促進剤と0.01～1重量%、好ましくは0.1～0.5重量%の粘度低減剤としての陰イオン界面活性剤を含み、該研磨促進剤がモノカルボキシ基又はアミド基を有する化合物と任意の硝酸塩を含む。本発明の研磨剤組成物に好適な陰イオン界面活性剤は、ポリカルボン酸化合物及びその塩類、ポリアクリル酸共重合体及びその塩類及びこれらの重合体類及び塩類の二種類以上の混合物から選択される。

【0032】本発明において、上記化学機械的研磨剤組成物は1～15重量%、好ましくは4～8重量%の酸化剤を更に含んでもよい。本発明の好ましい態様において、本発明の化学機械的研磨剤組成物は70～95重量%の水性媒体と4～6重量%の研磨剤と2～4重量%の研磨促進剤と4～8重量%の酸化剤と0.1～0.5重量%の粘度低減剤(陰イオン界面活性剤)とを含んでもよい。

【0033】本発明の研磨剤組成物は、媒体として水を使用してもよい。本研磨剤組成物の調製に際して、組成物をスラリーにするために水、好ましくは脱イオン水を用いてもよい。

【0034】本発明の研磨剤組成物は、化学機械的研磨剤分野において従来使用されている諸成分を、それらが本発明の研磨剤組成物に悪影響を及ぼさない限り更に含んでもよい。例えば、本発明の研磨剤組成物を銅製造プロセスに使用する際、高速の銅腐食を防止するためにベンゾトリアゾール及び/又はその誘導体を含有していてもよく、この含有率は0.05～0.2重量%程度が好ましい。

【0035】本発明の研磨剤組成物は従来の方法により調製可能である。例えば、まず研磨剤を水に加え、研磨剤粒子が完全に水に懸濁するまで該混合物を高せん断力で連続的に攪拌することによって研磨剤スラリーを調製できる。その後、スラリー中の研磨剤粒子が所望の固形分となるように、更に水をスラリーに加える。本発明において、該スラリーの固形分は1～25重量%、好ましくは3～10重量%の範囲にある。続いて、得られたスラリーに前記の添加物を入れ、例えば水酸化アンモニウムによりスラリーのpHを所望の範囲に調整する。例えば、研磨すべき金属膜がW膜ならばpHは1.5～2.5、好ましくは1.8～2.3の範囲に、Al膜ならば

pHは3.0~4.5、好ましくは3.8~4.2の範囲に、更にCu膜ならばpHは3.0~4.5又は6.0~7.0、好ましくは3.8~4.0又は6.2~6.6の範囲に調整することができる。最後に、得られたスラリーをろ過して本発明の研磨剤組成物を得る。本発明の研磨剤組成物の調製は好適ないずれの温度、好ましくは20~40℃の温度範囲で行える。

【0036】本発明を以下の実施例により更に説明するが、これらに限定されるものではない。当業者によって達成可能な本発明に関するいかなる改良及び変更も、本発明の範囲に含まれる。

【0037】

【実施例】実施例1

アルミナ粒子（住友化学製、型番号AKP-G008）5kgを脱イオン水20kgに加えた。高せん断力の攪*

研磨試験

A. 装置: IPEC/Westech472

B. 条件: 圧力: 5psi

温度: 25℃

スピンドル速度: 50rpm

回転盤速度: 55rpm

パッド型: Rodel IC 1400

スラリー流量: 150ml/min

C. ウエハ: Al膜: シリコンバレー・マイクロエレクトロニクス (Silicon Valley Microelectronics) 社から市販されているもので、6インチシリコンウエハ上に厚み0.85±5%μmの膜がCVD蒸着されており、純度はAl98.5%、Si1%、およびCu0.5%である。

D. スラリー: 実施例1と2のスラリーは、同じ容積であり、H₂O₂を5重量%含む。スラリーは15分間均一になるよう攪拌した後に、試験した。

【0040】研磨試験方法

研磨試験前後には、研磨するウエハの厚みを厚み測定器により測定するべきである。金属膜のシート抵抗は四探針プローブで測定する。膜厚は次式から算出する。

【0041】

【数1】 $T \times R = \text{抵抗率係数}$

【0042】ここで、Tは膜厚(Å)、Rはシート抵抗(Ω/cm^2)を示す。種々の金属膜について、抵抗率係数は常数である。

【0043】本発明では、金属の膜厚測定にKLA-テンカー(KLA-Tencor)社のRS75型を用いた。

【0044】酸化物の膜厚は、当業者にはよく知られる光学理論により直接測定可能である。本発明では酸化物の膜厚測定にKLA-テンカー(KLA-Tencor)社のSM300型を用いた。

【0045】研磨速度を下記の方法により測定する。まず金属膜厚T₁をRS75型器を用いて測定する。金属膜を上記の条件で1分間、例示スラリーを用いて研磨する。次いで、回転盤とウエハをソリッド・ステート・エキイップメント(Solid State Equipment)社製エバグリーン10X型器で洗浄する。ウエハをスプレー乾燥

* 拌器を使用して混合物を連続して攪拌し、アルミナ粒子を水に完全に懸濁させ、スラリーを調製した。次いで、脱イオン水24.5kgを加えてスラリーの固形成分が10重量%を少し超えるようにスラリーを希釈した。次に過硫酸アンモニウム2.78kgとホルムアミド2.78kgをスラリーに加えた。このスラリーを30分間攪拌後、スラリーのpHが約3.8になるように調整した。得られたスラリーをろ過して、固形成分が約9重量%の本発明化学機械的研磨剤組成物を得た。得られた組成物の研磨試験の結果を表1に示す。

【0038】実施例2

ホルムアミドをプロピオン酸3.33kgに代えて、実施例1と同様の調整を行った。得られた組成物の研磨試験の結果を表1に示す。

【0039】

30 し、金属膜厚T₂をRS75型器で測定する。金属膜用の例示するスラリーの研磨速度をT₁-T₂で示す。試験データを表1に示す。

【0046】

【表1】

実施例番号	Al除去速度(Å/min)
実施例1	3854
実施例2	4523

40 【0047】実施例3

下記配合の研磨スラリーを実施例1に記載したのと同様の方法で調製した。

研磨粒子: シリカ(デグサ(Degussa)製Aerosil 90)

スラリー固形成分濃度: 6重量%

硝酸アンモニウム: 3重量%

尿素: 3重量%

スラリーはHNO₃とNH₄OHでpHが約2.2になるように調整した。得られた研磨組成物の研磨試験結果を表2に示す。

【0048】比較実施例1

下記配合の研磨スラリーを実施例3に記載した方法と同様の方法で調製した。

研磨粒子：シリカ（デグサ（Degussa）製Aerosil 190）

スラリー固形分濃度：6重量%

研磨試験

A. 装置：IPEC/Westech472

B. 条件：下向き力：7.5psi

背圧：0psi

温度：25℃

回転盤速度：50rpm

キャリア速度：55rpm

パッド型：Rodel IC 1400、K-GRV

スラリー流量：150ml/min

C. ウエハ：W膜：シリコンバレー マイクロエレクトロニクス（Silicon Valley Microelectronics）社から市販されているもので、6インチシリコンウエハ上に厚み0.85±5%μmの膜がCVD蒸着されている。

D. スラリー：実施例3と比較例1のスラリーは、H₂O₂に対するスラリー容積比が5：1になるように30重量%のH₂O₂を混合したものである。研磨試験の方法は前記のものと実質的に同じである。得られた試験データを表2に示す

* 硝酸アンモニウム：3重量%

シュウ酸：3重量%

スラリーはHNO₃とNH₄OHでpHが約2.2になるように調整した。得られた研磨組成物の研磨試験結果を表2に示す。

* 【0049】

【0050】

【表2】

実施例番号	W除去速度（Å/min）
実施例3	1548
比較例1	617

【0051】ICの銅回路調製工程においては、Taがバリア金属膜として最も一般的に用いられているが、Taは化学的に高耐蝕性であるため効果的なTa研磨は通常困難である。本発明の研磨組成物はTaに対する良好な研磨効率を提供できることが見出された。この研磨効率を下記の実施例に示す。

【0052】実施例4

アルミナを4.72kg、過硫酸アンモニウムを3.61kgを用い、ホルムアミドに代えて尿素2.50kgを用いた以外は、実施例1と同様の調製段階を繰り返した。得られた組成物の研磨試験の結果を表3に示す。

【0053】実施例5

アルミナをシリカ（Aerosil 90、デグサ（Degussa））5.55kgに、尿素をグリシン4.44kgに代えて、更に過硫酸アンモニウムを2.22kgを※

研磨試験

A. 装置：IPEC/Westech472

B. 条件：下向き力：5psi

温度：25℃

スピンドル速度：50rpm

回転盤速度：55rpm

※用いた以外は、実施例4と同様の調製段階を繰り返した。得られた組成物の研磨試験の結果を表3に示す。

【0054】実施例6

グリシンと過硫酸アンモニウムに代えてグリコール酸2.78kgを用いた以外は、実施例5と同様の調製段階を繰り返した。得られた組成物の研磨試験の結果を表3に示す。

【0055】実施例7

グリコール酸に代えてギ酸1.65kgを用いた以外は、実施例6と同様の調製段階を繰り返した。得られた組成物の研磨試験の結果を表3に示す。

【0056】実施例8

グリコール酸に代えてアセトアミド2.78kgと硝酸アンモニウム2.78kgで置換した以外は、実施例6と同様の調製段階を繰り返した。得られた組成物の研磨試験の結果を表3に示す。

【0057】比較例2

尿素に代えてクエン酸2.78kgを用い、更に過硫酸アンモニウムを2.78kg用いた以外は、実施例4と同様の調製段階を繰り返した。得られた組成物の研磨試験の結果を表3に示す。

【0058】

パッド型: Rodel IC 1000KGRV

スラリー流量: 150ml/min

C. ウエハ: Ta膜: シリコンバレー マイクロエレクトロニクス社 (Silicon Valley Microelectronics) から市販されているもので、6インチシリコンウエハ上に厚み $0.5 \pm 5\% \mu\text{m}$ の膜がCVD蒸着されている。

D. スラリー: 実施例3と4、及び比較例2のスラリーは、7重量%の臭素酸カリウムを含む水溶液の容積と等しくなるように調製されており、15分間均一になるように攪拌した後に試験に付した。更に、実施例5～7の各スラリーは、5重量%の H_2O_2 を含む水溶液の容積と等しくなるように調製されており、15分間均一になるように攪拌した後に試験に付した。研磨試験の方法は、前記のものと実質的に同じである。得られた試験データを表3に示す。

【0059】

【表3】

実施例番号	Ta除去速度 ($\text{\AA}/\text{min}$)
実施例4	352
実施例5	502
実施例6	471
実施例7	1079
実施例8	610
比較例2	53

【0060】上記実施例から、本発明にかかわる研磨組成物が金属膜、特にW、Al及びTa膜の研磨速度を効果的に向上できることは明白である。

【0061】前記のように本発明の他の実施態様によると、本研磨組成物はその粘度を効果的に低下させるために更に陰イオン性界面活性剤を含んでもよい。この態様を下記の実施例で示す。

【0062】実施例9

実施例1で使用したアルミナ粒子2.4kgを脱イオン水30.9kgに室温で加えた。混合物を高せん断力の攪拌器を使用して連続して攪拌し、アルミナ粒子を水に完全に分散させ、スラリーを調製した。次いで、スラリーにギ酸3.2kg、Boemite (コンデア (Condea) 社市販のアルミナの商標) を0.48kg、過硫酸アンモニウムを1.6kg及びポリエチレングリコール (アルドリッチ (Aldrich) Ar. 20, 240-1) 0.03kgを順に加えた。スラリーのpHを約3.8になるように HNO_3 と NH_4OH で調整した。次いでスラリーをろ過して、本発明の化学機械的研磨剤組成物を得た。得られた組成物の粘度試験の結果を表4に示す。

【0063】実施例10

ポリエチレングリコールをBYK-022 (ポリアルキルシロキサン的一种) 0.03kgに代えた以外は同条件で、実施例9の調製段階を繰り返した。次いでスラリーをろ過して、本発明の化学機械的研磨剤組成物を得た。得られた組成物の粘度試験の結果を表4に示す。

【0064】実施例11

ポリエチレングリコールをDispex GA40 (アライド コロイド (Allied Colloids) 社製) 0.03kgに代えた以外は同条件で、実施例9の調製段階を繰り返した。次いでスラリーをろ過して、本発明の化学機械的研磨剤組成物を得た。得られた組成物の粘度試験の結果を表4に示す。

【0065】比較例3

20 ポリエチレングリコールを使用しない以外は同条件で、実施例9の調製段階を繰り返した。得られた組成物の粘度試験の結果を表4に示す。

【0066】粘度試験

実施例8～10及び比較例3の各スラリー1リットルを、ブルックフィールドLVFモデル (No. 1, 60rpm) で試験して、粘度を決定した。試験結果を表4に示す。

【0067】

【表4】

実施例番号	粘度 (cps)
実施例9	82.5
実施例10	80
実施例11	42.5
比較例3	75

【0068】表4に示す結果から、米国特許第5,476,606号に開示されているポリアルキルシロキサンやポリオキシアルキレンエーテル等の非イオン性界面活性剤は、研磨組成物の粘度を効果的に低下させることができないことがわかる。本発明による陰イオン性界面活性剤添加は、研磨組成物粘度を効果的に低下できる。

【0069】本発明は、ここに記載された特定の態様に限定されるものではなく、且つ、本発明の範囲及び趣旨を逸脱することなく種々の変更と改良がなされ得ることが理解されよう。

【0070】

【発明の効果】本発明の研磨剤組成物は、優れた研磨性能を有し、かつ粘度が低く、ウエハ表面を傷つけない。

フロントページの続き

(72)発明者 ツイービン ヤー
台湾、カオシュン、クサン ディストリク
ト、ネイウェイ ロード、レーン459、エ
ヌオー、11